

University of Groningen

Removal of hydrogen sulfide and nitric oxide with iron chelates

Demmink, Johannes Franciscus

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2000

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Demmink, J. F. (2000). Removal of hydrogen sulfide and nitric oxide with iron chelates. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Hoofdstuk 8

Nederlandse samenvatting

Zwavel vormt, samen met de stikstofverbindingen NH_3 (ammoniak) en NO_x (een verzamelnaam voor stikstofoxides), de voornaamste bron van de verzuring van ons milieu. Dit zwavel komt in de atmosfeer doorgaans voor in de vorm van zwaveldioxide (SO_2). De afgelopen tien jaar is op het gebied van de emissie van verzurende stoffen veel verbeterd, zo daalde in Nederland de uitstoot van ammoniak tussen 1990 en 1997 met 35 %, van NO_x met 21 % en van SO_2 met zelfs 39 %. Toch is dit nog lang niet genoeg, en de doelstellingen van de Nederlandse overheid voor de jaren 2000 en 2010, zoals ze werden gepresenteerd in januari 1999 (Draaijers *et al.*, 1999) gaan dan ook een stuk verder. Zo moet de uitstoot van SO_2 in 2000 met nog eens 24 %, en in 2010 met 55 % gedaald zijn ten opzichte van 1997. Om een idee te geven van de grootte en herkomst van de SO_2 -uitstoot in 1997 zijn in tabel 8.1 enkele getallen uit de emissiepresentatie van het ministerie van VROM in januari 1999 samengevat.

De verbinding SO_2 ontstaat door verbranding van andere zwavelverbindingen. Een belangrijk voorbeeld is waterstofsulfide (H_2S), een zeer onaangenaam ruikend en giftig gas, dat vaak voorkomt in gasstromen in de chemische industrie en in olieraffinaderijen. Bij de bestrijding van SO_2 -emissies speelt daarom de verwijdering van H_2S een belangrijke rol. Overigens zijn de hiergenoemde milieuaspecten misschien een belangrijke, maar zeker niet de enige reden om gas te ontzwavelen. Ook veiligheid, stankoverlast en het aantasten van materialen en katalysatoren zijn van oudsher redenen geweest om zwavel uit gas te verwijderen.

Er zijn een groot aantal technieken om H_2S te verwijderen. Een zeer bekende en groot-schalig toegepaste methode is het concentreren van H_2S vanuit een gasstroom om het vervolgens zeer gecontroleerd te "verbranden" tot elementair zwavel (S_8). Dit elementair zwavel bestaat beneden de $119^\circ C$ uit betrekkelijk onschuldige gele kristallen, die elders in de indus-

Tabel 8.1: SO_2 emissies in Nederland, 1997 (Draaijers *et al.*, 1999)

bron	emissie 1000.000 kg	percentage %
industrie	31,1	25,1
raffinaderijen	51	41,1
energiesector	15,1	12,2
verkeer en vervoer	23,5	18,9
overig	3,3	2,7
totaal 1990	203	
totaal 1997	124	
doelstelling 2000	92	
doelstelling 2010	56	

trie hun toepassingen hebben. Hoewel deze techniek, die bekend staat als het "Clausproces", al in 1883 werd gepatenteerd en sindsdien constant is verbeterd, is men al sinds het begin van de twintigste eeuw bezig met het ontwikkelen en toepassen van alternatieven. Enkele specifieke kenmerken van het Clausproces maken de techniek weliswaar zeer geschikt voor grootschalige, maar veel minder voor kleinschalige toepassingen. Als onderwaarde, waar beneden het Clausproces geen praktische toepassing meer vindt, wordt doorgaans een zwavelproductie genoemd van 20 ton/dag, een waarde waar olieraffinaderijen over het algemeen ruim boven zitten. In het tijdschrift ShellVenster van juli/augustus 1999 is bijvoorbeeld te lezen dat de Shell-raffinaderijen in Pernis voor 1999 een totale zwavelproductie verwachtten van 300.000 ton, ofwel ruim 800 ton per dag! Bij andere industrieën is meestal sprake van een totaal andere orde grootte. Bij de biogasontzwaveling van papierfabrieken moet bijvoorbeeld gedacht worden aan een paar honderd kilogram zwavel per dag.

Tot de alternatieve methoden om H_2S uit gasstromen te verwijderen behoort een klasse van technieken, waarbij H_2S oplost in een vloeistof, waar het direct omgezet wordt in elementair zwavel. Het oudste voorbeeld van zo'n proces werd gepatenteerd in 1911 en sindsdien is een groot aantal soortgelijke technieken op het toneel verschenen om doorgaans snel weer te verdwijnen. In hoofdstuk 1 van dit proefschrift staan een aantal van deze processen beschreven. Over het algemeen bleken de methodes erg onpraktisch, soms omdat het zwavel nauwelijks uit de vloeistof te verwijderen bleek, soms omdat de zwavelvorming zeer traag verliep en vaak omdat de vloeistof (en dus het gevormde zwavel) zo giftig was dat de bedrijfsveiligheid in het geding kwam. Een methode die, ondanks deze nadelen wel commercieel succes had, was het zogenaamde Stretford proces. Dit proces maakte gebruik van vanadiumverbindingen en werd op grote schaal toegepast tussen 1950 en 1985. Vanaf 1980 kreeg het Stretford proces echter een sterke concurrent in de ijzerchelaatprocessen, de methode die in dit proefschrift centraal staat. Rond 1990 zijn weer nieuwe mogelijkheden op de markt gekomen om op kleinere schaal H_2S te verwijderen. Met name de op microbiologie gebaseerde processen lijken in de nabije toekomst een geduchte concurrent van ijzerchelaatprocessen te kunnen worden. Toch is de rol van de ijzerchelaatprocessen verre van uitgespeeld. Onder uiteenlopende omstandigheden heeft het principe zijn sporen verdiend. Behalve in de chemische industrie worden de ijzerchelaten ook wel ingezet om stinkende rioolgasen te ontzwavelen. Vanwege de compacte bouw is dit type installaties ook geschikt voor off-shore toepassingen. Bovendien zullen steeds strenger wordende milieueisen en een groeiend aantal nieuwe toepassingen de vraag naar ontzwavelingstechnieken alleen maar doen toenemen.

8.1 IJzerchelaatprocessen

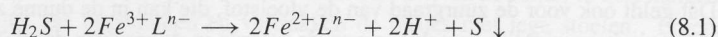
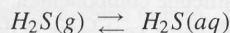
Centraal in de ijzerchelaatprocessen staat een in water opgeloste ijzerverbinding, die bestaat uit een ijzer-ion (dat wil zeggen een ijzeratoom dat soms twee en soms drie elektronen tekort komt) en een organisch molecuul dat om het ijzer-ion heengevouwen is. Dit organische molecuul wordt aangeduid als "ligand", de gehele verbinding als "ijzercomplex", of "ijzerchelaat". Overigens is de term "chelaatafkomstig" van het Griekse woord voor "krab", wat een verwijzing is naar de scharen van dit beest. Gezien de wijze waarop het organische molecuul om het ijzer-ion heengevouwen is, lijkt dit een toepasselijke aanduiding. De term "complex" wordt in dit verband wel gebruikt omdat de verbinding uit meerdere delen bestaat. Het ligand is van essentieel belang bij de ontzwaveling. Het fungeert als een soort "harnas", dat de het ijzer-ion beschermt en het bovendien enkele gewenste eigenschappen geeft.

Een ijzer-ion dat drie elektronen tekort komt noemen we ijzer(III), komt het twee elektronen tekort dan spreken we van ijzer(II). Om te begrijpen wat er gebeurt moet men zich voorstellen dat het ijzer(III) zich graag een extra electron zou verschaffen om zo ijzer(II) te worden. In de ontzwavelingsinstallatie wordt een H_2S -houdend gas in contact gebracht met

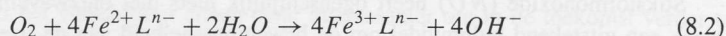
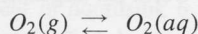
de ijzerchelaatoplossing. Omdat de H_2S -moleculen zich graag in water bevinden, verplaatsen ze zich vrijwillig van het gas naar de oplossing. Daar wacht hun echter een onaangename verrassing. Als geharnaste struikrovers komen de ijzer(III)-verbindingen tevoorschijn en beroven het H_2S -molecuul van een tweetal electronen. Zo ontstaan twee ijzer(II)-ionen. Het bestolen H_2S -molecuul blijft achter als elementair zwavel en zakt al snel naar de bodem van de installatie. Het zal in dit verhaal niet meer terugkeren.

Ondertussen wordt, meestal elders in de installatie, een tweede roofoverval beraamd. De oplossing met ijzer(II)-verbindingen wordt in contact gebracht met lucht, zodat het zuurstof op kan nemen. Net als het ijzer(III), eerder in dit verhaal, neemt zuurstof graag electronen op. Dit keer is het slachtoffer echter ijzer(II), dat onder dwang de pas verworven electronen-buit weer af moet staan en als ijzer(III) opnieuw op rooftocht moet. Al met al speelt het ijzer dus geen andere rol dan dat van electronen-boodschappendienst van H_2S naar zuurstof.

De scheikundige reacties die hierboven beschreven staan zijn:



en, meestal in een tweede reactorvat:



Het ligand staat hierboven aangeduid als L^{n-}

Indien het juiste harnas wordt gekozen is de ijzer(III)-verbinding juist sterk genoeg om in koppels van twee het H_2S te beroven van twee electronen. Een sterkere overvaller zou meer electronen opnemen, waardoor een sulfaat-ion ontstaat. In tegenstelling tot elementair zwavel is sulfaat moeilijk te verwijderen uit de oplossing. Bovendien zou een sterkere overvaller zijn buit niet meer zo gemakkelijk weer afstaan aan zuurstof.

8.2 Dit proefschrift

Doel van dit proefschrift is het nauwkeurig beschrijven van de diverse "roofovervallen" die hierboven beschreven staan. De kennis die daarbij is verworven zal ingezet kunnen worden om efficiëntere ontzwavelingsinstallaties te ontwerpen. Na een inleidend hoofdstuk, waarin een aantal ontzwavelingsprocessen beschreven worden, volgt een hoofdstuk waarin de omzetting van ijzer(II) naar ijzer(III) bestudeerd wordt. Dat lijkt op het eerste gezicht geen logische keuze. Waarom niet begonnen met de ontzwaveling? Men moet zich echter bedenken dat het ijzerchelaatproces cyclisch is, en waar we precies binnenstappen maakt niet uit. De volgorde zegt wel iets over de ontwikkeling van dit proefschrift. Hoewel de reactie van ijzer(II) naar ijzer(III) uit een groot aantal deelstappen bestaat, blijkt dit onderdeel relatief goed te beschrijven.

De in hoofdstuk 2 beschreven experimenten zijn uitgevoerd in een glazen vaatje, dat staat afgebeeld in figuur 8.1. Dit vaatje is hermetisch afgesloten en bevat de ijzerchelaatoplossing. Door de ruimte boven de vloeistof met een vacuumpomp leeg te zuigen, ontstaat een lucht vrije zone, die uitsluitend waterdamp bevat. Deze ruimte wordt vervolgens opgevuld met een bekende hoeveelheid puur zuurstof. De totale druk van zuurstof en waterdamp blijft tijdens het experiment lager dan de buitendruk.

Het roerwerk gaat nu draaien, net hard genoeg om zowel het gas als de vloeistof goed te roeren, maar net niet hard genoeg om draaikolken en golven te veroorzaken. Het oppervlak tussen gas en vloeistof is daardoor bekend. Doordat zuurstof opgenomen wordt door de

vloeistof (en niet meer terugkeert), zal de druk van het gas afnemen. Als de reactor goed gesloten is en geen extra gas gedoseerd wordt, is de snelheid waarmee de druk in de reactor daalt een goede maat voor de snelheid waarmee het zuurstofgas opgenomen wordt in de vloeistof. Door dit soort experimenten onder verschillende omstandigheden uit te voeren, ontstaat langzaam maar zeker een helder beeld van wat zich in de vloeistof afspeelt.

Een belangrijk gegeven is dat de chemische reactie niet in de hele vloeistof plaatsvindt, maar uitsluitend in een uiterst dun denkbeeldig "vliesje" aan het oppervlak, de zogenaamde grenslaag. Dat gegeven maakt de situatie er niet eenvoudiger op, want niet alleen de reactiesnelheid, maar ook de snelheid waarmee ijzer(II) vanaf de vloeistofzijde, en zuurstof vanaf de gaszijde elkaar bereiken kan nu bepalen hoe snel zuurstof opgenomen wordt. Met behulp van de experimentele gegevens en een wiskundig model kon uiteindelijk een goed beeld gevormd worden van alle processen die zich afspelen aan het gas-vloeistofoppervlak. Een interessant gegeven is nu dat, binnen de grenslaag, sterke verschillen op kunnen treden in de concentraties van de verschillende componenten. Zo kan berekend worden dat de ijzer(II)-concentratie op het oppervlak soms veel lager is dan iets verderop in de vloeistof. Dat geldt ook voor de zuurgraad van de vloeistof, die kan in de dunne zone waar de reactie plaatsvindt aanzienlijk verschillen van de waarde in de rest van de vloeistof. Enige onduidelijkheid bleef echter bestaan over de snelheid waarmee de ijzer(II)-complexen zich naar het oppervlak spoeden. In hoofdstuk 3 wordt dat uitgezocht door een ontvoering in scene te zetten.

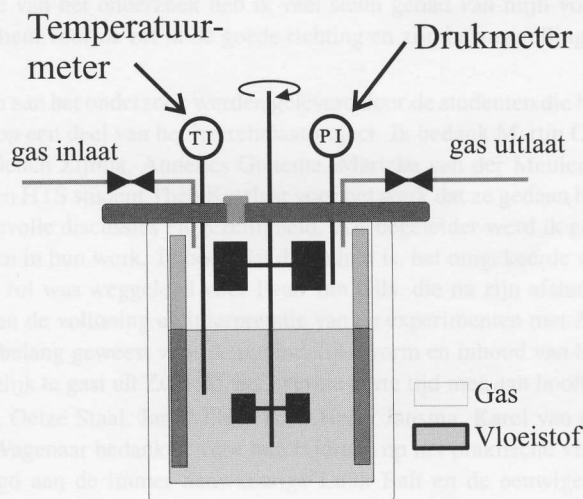
Stikstofmonoxide (NO) heeft ogenschijnlijk niets met ontzwaveling te maken, maar bleek een uitstekend hulpmiddel om de bewegingssnelheid van de ijzercomplexen in water te bepalen. Weliswaar heeft NO weinig behoefte om in water op te lossen, maar eenmaal in het water wordt het ogenblikkelijk stevig vastgebonden aan ijzer(II) en het kan niet meer terug naar het gas. Het ijzer(II) ontvoert dus eigenlijk het NO naar de vloeistof. De snelheid waarmee de binding van NO aan ijzer(II) plaatsvindt is zo hoog, dat het tempo waarin NO opgenomen wordt door de vloeistof volledig is bepaald door de snelheid waarmee NO en ijzer(II) elkaar vinden. Door experimenten uit te voeren als hierboven beschreven, waarbij zuurstof vervangen is door NO , kan zeer nuttige informatie verkregen worden over de verplaatsingssnelheid van de ijzer(II)-complexen. Deze experimenten toonden goed aan dat, hoe zwaarder het ligand is, hoe trager het complex zich voortbeweegt door de vloeistof.

Met deze informatie over de zogenaamde diffusiecoëfficiënten van ijzercomplexen kon het proefschrift van mijn voorganger, Hans Wubs, opnieuw bekeken worden. In het hoofdstuk waarin hij de reactie van ijzer(III) met H_2S beschrijft geeft hij aan dat een aantal zaken nog onduidelijk zijn. In hoofdstuk 4 van dit proefschrift wordt nu getracht die problemen op te lossen met behulp van de informatie uit hoofdstuk 3 en het wiskundige model dat was opgesteld in hoofdstuk 2. Zoals Hans Wubs zelf al aangaf komt het ijzer(III)complex in de vloeistof voor in meerdere gedaantes. Zoals al bekend was uit de oudere literatuur over oplossingen van ijzer(III) in water, kan, naast het ligand, ook een aantal watermoleculen gebonden worden aan het ijzer-ion. Deze gebonden watermoleculen kunnen zich splitsen, en dat blijkt, zoals Hans Wubs al aantoonde, zeer grote consequenties te hebben voor de snelheid waarmee het ijzer(III) met H_2S reageert. Dat gegeven, in combinatie met plaatselijke concentratieverschillen, zoals ze in hoofdstuk 2 ook al gezien waren, levert een fraai spektakel op. De eenvoudige struikroef, waarmee ik eerder de ontzwavelingsreactie vergeleek, blijkt in werkelijkheid een ware veldslag te zijn, waarbij niet alleen electronen geroofd worden van H_2S , maar waar ook de verschillende gedaantes van het ijzer(III)-complex onderling strijd leveren. In hoofdstuk 5 wordt dit idee nog verder uitgewerkt met nieuwe experimenten, waarbij een ander ligand is gebruikt.

Behalve de concentratieverschillen en onderlinge strijd tussen de verschillende ijzercomplexen blijkt nog een verschijnsel een rol te spelen bij de ontzwavelingsreactie. Omdat de reactie plaatsvindt in de directe omgeving van het grensvlak tussen gas en vloeistof, zullen

de deeltjes elementair zwavel die daarbij gevormd worden vooral aan dat oppervlak ontstaan. Vaak is de afstand van het nieuwe deeltje tot het oppervlak zo klein dat het deeltje in staat is het oppervlak aan te raken. Nu blijkt dat deze zwaveldeeltjes graag H_2S opnemen, zodat ze de gasopname kunnen versnellen. Zeer waarschijnlijk zullen de deeltjes, zodra ze door de beweging van de vloeistof naar binnen geslingerd worden, het opgenomen gas weer afstaan. Dit verschijnsel staat in de literatuur wel bekend als het "shuttle effect": de zwaveldeeltjes fungeren als een extra transportsysteem in de vloeistof. In hoofdstuk 6 wordt dit verschijnsel beschreven. Door gassen op te lossen in de vloeistof, met en zonder zwaveldeeltjes, werd het effect van die deeltjes op de snelheid van de gasopname bepaald. Om de experimenten niet al te ingewikkeld te maken is gekozen voor gassen die niet kunnen reageren in de vloeistof.

Om de waargenomen verschijnselen te beschrijven werd een wiskundig model opgesteld, waarbij het beeld van zwaveldeeltjes als transportbusjes vrij letterlijk werd genomen. Het oppervlak tussen gas en vloeistof is in dit model te beschouwen als een bushalte, waar de deeltjes korte of langere tijd gas op kunnen nemen. Blijven de deeltjes te lang hangen aan het oppervlak, dan raken ze vol en zijn ze minder effectief. Blijven ze echter te kort hangen, dan wordt nauwelijks gas opgenomen en vertrekken de busjes met lege stoelen. Ergens daartussen zit een optimale verblijftijd aan het oppervlak. Behalve de verblijftijd aan het oppervlak spelen natuurlijk ook de hoeveelheid deeltjes en hun capaciteit om gas op te nemen een rol. Op zich blijkt het model in hoofdstuk 6 de verschijnselen goed te beschrijven, echter, de deeltjes hebben veel meer effect dan je op grond van de theorie zou verwachten. Dat gegeven maakt het verschijnsel alleen maar interessanter om in de toekomst verder te bestuderen. Immers, als we in staat zijn het shuttle effect te beheersen, dan kan het een goed instrument zijn om de efficiëntie van ontzwavelingsinstallaties te verhogen. Tenslotte blijft dat, hoe interessant alle beelden van struikrovers, veldslagen en openbaar vervoer ook zijn, de doelstelling van het onderzoek waar dit proefschrift een onderdeel van is.



Figuur 8.1: Het reactorvatje, waarmee de experimenten zijn uitgevoerd. Het vatje is uitgevoerd in glas en heeft een volume van 1,77 liter.